

①Int.O.I. ②日本分類
A 61 k 31 A 2
C 08 f 26 B 1

日本国特許庁

特許出願公告

昭46-19637

特許公報

④公告 昭和46年(1971)6月1日

発明の数 1

(全15頁)

1

2

③複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体
を含有する柔軟剤

④特願 昭41-652

⑤出願 昭41(1966)1月5日
優先権主張 ⑥1965年1月5日⑦アメリカ
国⑧423603⑨発明者 ハーテン・ベンジヤミン・グレイ
ヤームスアメリカ合衆国ベンシルヴァニア
州イースト市ウェスト・ウイルクス、
バール・ストリート459同 ウイルバー・イアール・ヴァン・
ホーンアメリカ合衆国ベンシルヴァニア
州イーストン市バークス・ストリ
ート307⑩出願人 ジエホラル・アニリン・アンド・
フィルム・コーポレーションアメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
ューヨーク郡ニューヨーク市ウェ
スト・フィフティファースト・ス
トリート140

代理人弁理士 安達世穂 外1名

発明の詳細な説明

本発明は皮膚またはその付属器管に付与したとき
に軟化および平滑化効果を奏すると共に、一層
スムーズな肌理(きめ)を与える複素環式N-ビ
ニル単量体のアルキル化重合体を含有する柔軟剤
に関するものである。

皮膚および毛髪用の柔軟剤および化粧料にはク
レンジング・クリーム、じん液軟化クリーム、軟
化クリーム、クレンジング・ローション、クリー
ムおよびベースト状ルージュ、口紅、防汗剤、顔
マスク剤、マッサージ酒、ヘア・オイルおよびク
リーム、脱毛剤(脱毛用ワックス剤)、アイ・シ
ャドウ、日やけ止め、などすべての調理および柔

軟剤が含まれる。普通の圆形石鹼以外の、上記の
諸調剤の多くは鉱物油、ワセリン(圆形または液
体)、パラフィン・ワックスまたはかかる炭化水
素類の二種またはそれ以上の混合物の如き石油系

炭化水素を何等かの形で含有している。かかる調
剤は皮膚および眼皮に対し油性を与えるために満
足すべきものではあるが、鉱物油、被状および圓
形のワセリンは皮膚上で乾燥してしまうことがよ
く知られている。このため、かかる調剤は植物性

油、コレステロール、レシチンまたは吸収剤ペー
スで整性加工する必要がある。パラフィンおよび
それに同類の物質は皮膚用化粧料としては好きし
くない。何故ならば、それらは毛孔につまりそれ
を拡大したり汚染したりするからである。更に上
記の調剤は肌理(組織)が充分にスムース(なめ
らか)ではなく、普通の乾燥した皮膚に軟化および
平滑化効果を与えない。

化粧品業界では、化粧料に配合したときに、非
常になめらかな肌理を与えかつ皮膚および皮膚付
属器管に軟化および平滑化効果を付与する物質の
開発にかなりの費用を費している。しかしここには二
重の問題がある。即ち、化粧料化学者は必ず
皮膚の性質(即ち、化粧料を付与すべき肌が常態
において乾いているかまたは油性であるか)を考
慮に入れなくてはならない。彼はまた自己の開発

した物質の特性を考えなくてはならない。即ち、
それが調剤を構成する他の成分と相容性または兩
立性を有するか否か、皮膚またはその付属器管に
付与したときにどのような効果を奏するか、につ
いての調査をしなくてはならない。

本発明は肌理(きめ)がなめらかで皮膚および
皮膚の付属器管に付与したときにそれに軟化およ
び平滑化効果を与える化粧料(柔軟剤、化粧品、
石鹼)を提供することを目的とする。

本発明はまた足および手の爪の調整用の化粧料
を提供するものである。

本発明の更に他の目的は毛髪を軟らかく光沢が
あり、生々とした取り扱い易い状態にするための
柔軟剤を提供することである。

(2)

特公 昭46-19637

3

4

毛髪調整用の化粧料を提供するにある。

本発明者等は、複素環式N-ビニル単量体の重合体のアルキル化により、または複素環式N-ビニル単量体およびそのモノマーの置換およびアルキル化を同時に行うことによりえられる物質は、清浄化、調整および美容化用の石鹼および化粧料に対する添加剤としてすぐれており、かくして肌理がなめらかで、皮膚およびその付属器管に対して軟化および平滑化効果を与える化粧料がえられることを見い出した。この添加剤は粘稠油状物から軟質乃至は軟質のワックス状物にもおよぶ。この添加剤は石油系炭化水素、即ち、鉱物油、ワセリンおよびパラフィン・ワックスの代わりにまたはそれと併用して使用しうる。これら添加剤は、かかる石油系炭化水素に可溶であるのみならず、この化粧料の調整に当たり用いられる脂肪酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、グリセリルモノステアレート (Glycoesterin)、ラノリン(羊毛脂)、ビーウックスおよびその他動物油および植物性ワックス、高級アルコール(ヘキサノール、ミリスチルアルコール等)、ポリオキシアルキレングライコール(例えば、ポリオキシエチレングライコール、ポリオキシプロピレングライコール等)、メタルエチルケトン、セロソルブ、ブチロラクトン、等にも可溶である。これら添加剤は化粧料につき用いられる普通の処理剤で容易に乳化しうる。この添加剤は、このように可溶性、乳化性にすぐれかつ化粧料を構成する他の成分との相溶性もすぐれているので、かかる化粧料中に存在する鉱物油およびワセリン(ペトロレータム)の乾燥傾向を実質的に減少させるかもしくは省略する。またパラフィン・ワックスを含有する化粧料につきこの添加剤を配合すると毛孔つまりはなくなる。また化粧料がこれら石油系炭化水素、植物性油、ラノリンおよび(または)35他の脂性物質を含んでいても含んでいなくても、かかる化粧料に前記添加剤を配合するとその肌理はなめらかになり、また皮膚および皮膚付属器管に付与したときに軟化および平滑化効果を呈する。

ある人達の場合、脂肪の過剰発生または不足のために肌が過度に油状になつたり乾いたりする。また寒い季節には脂肪が皮膚表面に出て来る途中で凝固し、肌が乾燥しひび切れを生じる。老年になると、脂肪の発生が大きく低下し皮膚組織が弹性を大きく失う。このためたるんだ、Lわのよつ

た、乾いた肌になるのである。しかし、上記の添加剤を含有する化粧料はこれらの現象を大きく克服し肌を柔らかく弾力ある状態に維持するに役立つ。かかる化粧料を水および石鹼で皮膚または頭皮から除去しても、軟化および平滑化効果は強まる。かかる効果は数回洗つてもなお残る。毛髪は柔らかく、光沢があり、生々とした状態を保つ。シャンプー、ヘア・オイル、ヘア・クリームおよび石鹼にこの添加剤を配合すると、焼け、かゆみおよび毛皮の剥離が防止され、ふけの発生がなくなるか少なくなる。爪調整剤にこの添加剤を配合すると軟化および平滑化効果がえられる。口紅にこの添加剤を配合すると、軟化および平滑化効果がえられるのみならず、色の堅牢度が向上する。また口紅の動きも低下する。石鹼および合成樹脂石鹼にこの添加剤を配合すると、皮膚および頭皮を柔らかくかつ弾力あるものにする効果のみならず、水洗後の頭髪を柔軟にする効果をも呈する。同様の効果は数回水洗しても残る。この添加剤はまた化粧料に加えられたアレルギー成分の刺激効果をやわらげる作用を有する。この添加剤を含有する化粧料、特に皮膚用化粧品を皮膚に付与すると、油、微細なごみその他の汚染粒子が皮膚内に入来するのが阻止される。

この添加剤がかかる異常な特性を示す理由は未だ充分には解明されるには至っていない。しかし、この添加剤の皮膚および頭皮に対する効果が、石油系炭化水素、ラノリン、ビーウックス、ステアリン酸、グリセロールモノステアレート、グリセリン、その他在来の柔軟剤、ヘア・オイルおよびクリームによりえられる効果と著しく相異する原因は、重合体分子中に存在するN-複素環の

O

I I

—N—C—

成分の親水性と、該環中のアルキル鎖の疎水性との双方に基づくものと考えられる。疎水性のために油、油脂ワックスその他の油性材に対する溶解性および相溶性、ならびに平滑性がえられ、一方親水性のために軟化および平滑化効果がえられるものと考えられる。

本発明で用いる添加剤は複素環N-ビニル単量体またはその重合体(ホモポリマーまたは共重合体)1モルを、1.0乃至4.2の炭素原子を有する45α-オレфинの0.5乃至4モル(好ましくは1

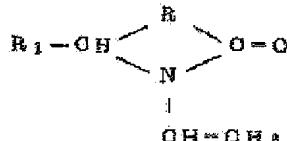
(3)

特公 昭46-19637

5

乃至3モル)と、この単量体およびその重合体(ホモポリマーまたは共重合体)に共通の有機溶剤溶液中では α -オレフィン1モル当たり0.025乃至0.30モルの有機過酸化物触媒の存在下に、100℃乃至200℃の温度で3乃至6時間反応させることにより調整しうる。反応された α -オレフィンのパーセントは消耗された α -オレフィンのパーセントにより決定されるが、一般に仕込み α -オレフィンの約5.0乃至10.0%である。柔軟性を有する複素環N-ビニル単量体のアルキル化重合体は、重合体中の単量体単位の最低2.5%最高4.0%がアルキル化されたときにえられる。かくして単量体1単位当たり炭素原子数10のアルキル基平均0.25乃至4個のアルキル化ホモポリマーがえられる。複素環N-ビニル単量体6.0重量%、非複素環單量体4.0重量%の共重合体の場合、柔軟性を有するアルキル化共重合体は共重合体中の複素環式N-ビニル単位の最低3.0%、最高2.40%がアルキル化されたときにえられる。即ち、共重合体中の単量体単位当たり10個の炭素原子のアルキル基を少なくとも0.25個含有するものである。最高の柔軟効果をうるためにかかる共重合体をアルキル化するに当たつては1~3モルの α -オレフィンを共重合体1モルと反応させ、共重合体中の複素環式N-ビニル単位の少なくとも3.0%がアルキル化されるようにするのが好ましい。かくしてえられるアルキル化重合体の溶液は酸性蒸溜に付し有機溶剤を除去する。残留物たるアルキル化重合体は結晶油状物乃至軟らかいまたは実質的に硬いワックス状物である。

本発明において添加剤として使用できかつ炭素原子数3乃至4.2個の α -オレフィンでアルキル化される複素環式N-ビニル単量体のホモポリマーの例としてはN-ビニルサクシニド、N-ビニルジグリコリルイミド、N-ビニルグルタルイミド、N-ビニル-3-モルフォリン、N-ビニル-5-メチル-3-モルフォリン、N-ビニル-5-エチル-3-モルフォリンおよび一般式



(式中Rは5-, 6-および7-員の複数環を45 炭素原子数1.0乃至4.2個の個々の α -オレフ

6

形成するアルキレン架橋、即ち $-\text{O}-\text{H}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{H}_2-\text{O}-\text{H}_2-\text{O}-$ および $-\text{O}-\text{H}_2-$ $-\text{O}-\text{H}_2-\text{O}-\text{H}_2-\text{O}-$ を示し、R₁は水素、メチルまたはエチル基を示す)で示されるN-ビニルラクタムのホモポリマーをあげることができる。かかるホモポリマーはN-ビニル-5-, 6-および7-員環化合物。例えば、N-ビニル-2-ビロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ビロリドン、N-ビニル-5-エチル-2-ビロリドン、10 N-ビニル-2-ビペリドン、N-ビュル-6-メチル-2-ビペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ビペリドン、N-ビニル-5-カブロラクタム、N-ビニル-7-メチル-5-カブロラクタムおよびN-ビニル-7-エチル-5-カブロラクタムを重合させることによりえられる。

ホモポリマーも共重合体もアルキル化反応のため1.0乃至1.40、好ましくは2.0乃至1.0の α 値を有するべきである。

非複素環式重合性単量体は前述の割合のもとに20 複素環式N-ビニル単量体と重合することができ、アルキル化しうる共重合体を生成せしめうる限り、その種類、性質は問わない。

複素環式N-ビニル単量体、即ちホモポリマーおよび共重合体のアルキル化に当たつては分子量約1.40乃至約5.88の任意の α -オレフィンを用いうる。例えば α -オレフィン(直鎖状または分岐状)で1-デセノ、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイロセン、1-ドコセン、1-テトラコセン、1-ペンタコセン乃至三量化 α -テトラデセンにおよぶものを用いうる。

線状の α -オレフィンが市場で入手容易であることから好ましいが、1-ペンテン乃至1-ペンタコセンにおよぶ α -オレフィンの異性体および35 ポリブテンもアルキル化反応に用いうる。異性体はその α -位にエチレン系不飽和結合を有してきさえればよい。

上記の α -オレフィンの個々のものを用いる代わりに、石油ワックスのクラッキングにより、また低級オレフィンの重合によりえられた市販の線状 α -オレフィンの混合物もアルキル化剤として用いうる。市販のものは、炭素原子数1.1乃至1.5、場合によつては1.5乃至2.2の線状オレフィンの混合物よりなる。

(4)

特公 昭46-19637

7

8

インまたはその混合物を用いる代わりに、本発明に適した複素環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体は、重合体(ホセボリマーまたは共重合体)を重合体1モル当たり少なくとも5モル乃至16モルのエチレンにてアルキル化し、エチレンが炭素原子数10個の最低平均鍵長に到るまで自己結合したアルキレートを作ることによつても調製しうる。炭素原子数10個の最低平均鍵長は1-ブロベン、1-ツテン、1-ベンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテンまたは1-ノナンでアルキル化を行うことによつても得ることができ。かかる α -オレフィン(即ち2乃至8個の炭素原子)から炭素原子数10個の最低平均鍵長をうるのに必要な重合体1モル当たりの所要モル数を決定するに当たつては次式を用いうちる。

$$MC = 1.0$$

ただし式中Mは α -オレフィンのモル数を示し、Cは α -オレフィン中の炭素原子数を示す。

複素環式N-ビニル化合物の重合体を α -オレフィンまたはその混合物でアルキル化を行うに当たつては、該重合体および α -オレフィンに共通な有機溶剤を用いる。かかる溶剤としてはメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ブタノール、ジ-ブタノール、アミルアルコール、ヘキサノール、2-エチル-1-ヘキサンノール、エチレングライコール、1-2-ブタンジオール、4-ブタンジオールの如き各種のアルコール類を用ひうる。ジアセトンアルコール、ジエチレングライコール、エチレングライコールモノメチルエーテルアセテート、メチレンクライドおより同様物の如き他の溶剤も使用しうる。有機溶剤は、液状であり、重合体およびアルキル化剤たる α -オレフィンを溶解し、アルキル化反応に対し不活性のものであれば何でもよい。

用いる有機溶剤の量には厳格な規制は必要としない。重合体および α -オレフィンの溶液を作りうるに充分な量であればよい。しかし、操作の容易さからみると、N-ビニルラクタムの圓形ホモポリマーまたは共重合体1質量部当たり2乃至1.0部(容量または重量)の有機溶剤を用いるのが好ましい。

アルキル化反応を行うための過酸化物触媒(開始剤)としては、公知の任意の第三級・アルキル有機過酸化物、例えば、t-ブチルハイドロパー

オキサイド、t-ブチルバーベンゾエート、ジ-t-ブチルバーエンゾエート、ジ-t-ブチルバーフタレート、t-ブチルバーベンタメチルエチルバーオキサイド、t-ブチル-トリエニルメチルバーオキサイド、ジ-t-アミルバーオキサイド、ビス-(トリエチル-メチル)バーオキサイド、ビス-(トリアニルメチル)バーオキサイド、2-5-ジメチル-ヘキシル-2-5-ジヒドロ-バーオキサイド、2-5-ジメチル-2-6-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキサンまたは2-5-ジメチルヘキシル-2-5-ジ(バーオキシベンゾエート)等を用いうちる。

アルキル化重合体や化粧料につき用いられる種類の飲物性油の溶液とすることを要む場合には、15 重合体のアルキル化または単量体の重合およびアルキル化の同時反応はヘキサノールの存在下に行なうのが好ましい。ヘキサノールを減圧蒸溜により除去する時に精製された飲物性油を溶解し、生じるアルキル化重合体の溶液を添加剤として用いる。20 ヘキサノールを減圧蒸溜により除去すると同時に置換を行なうに適した飲物性油としては葉品および化粧品工業で用いられる精製したもの要用いるのがよい。

以下の参考例はアルキル化N-ビニルラクタム25 の重合体のいくつかを作る例を示すものである。

参考例 1

搅拌器、温度計、遮熱ガス入口および還流コーンデンサーを付けた1立升の4箇フラスコに下記の成分を仕込み、遮熱ガスを吹き込んだ。

30 ポリビニル-2-ビロリドン

$$(K-30) = 111.4 (1.0 \text{ モル})$$

$$\alpha\text{-エイコセン} = 28.0 \text{ g} (1.0 \text{ モル})$$

$$\text{メチルイソブチルカルボノール}$$

$$= 20.0 \text{ g}$$

35 ジ-t-ブチルバーオキサイド

$$= 1.46 \text{ g} (0.1 \text{ モル})$$

内容物を1.6時間130~135℃に保ち、次いで7.3g(0.05モル)のバーオキサイドを追加し、反応を更に8時間焼行させた(バーオキサイドの総量=21.9g, 0.15モル)。生じた溶液を冷却し分析した。分析の結果、未反応の α -エイコセンはわずか5.48%みとめただけであった。次いで内容物を減圧蒸溜に付し、メチルイソブチルカルボノールを除去した。かくしてワック45ス状固体350gを得た。

(5)

特公 昭46-19637

9

参考例 2

攪拌器、温度計、空素ガス入口および還流コントローラーを付した1立容の4頸フラスコ中に次の材料を仕込んだ。

ポリビニル-2-ビペリドン
(K-30) = 125g (1.0モル)
α-オクタデセン = 252g (1.0モル)
n-ブタノール = 200g
ジ-1-ブチルバーオキサイド
= 14.6g (0.1モル)

フラスコ中に空素を吹き込み加熱した。30時間内容物を還流条件(120°C)に保ち次いで冷却し分析した。分析の結果、溶液中の未反応α-オクタデセンはわずか3.05%のみであつた(これは未反応オレフィン18%に相当)。すべてのn-ブタノールを減圧下に除去したところ、非常に透明な油状の幾分硬いゲル、約353gを見えた。

参考例 3

攪拌器、温度計、空素ガス入口および還流コントローラーを備えた1立容の4頸フラスコ中に次の材料を仕込んだ。

ポリビニル-2-ビロリドン
(K-30) = 55.5g (0.5モル)
α-テトラデセンの三量化
より得たC₆のα-オレフ
イン = 29.4g (0.5モル)
メチルイソブチルカルボニー
ル = 120g
ジ-1-ブチルバーオキサイド
= 15g (0.1モル)

フラスコに空素ガスを吹き込み加熱した。内容物を還流下に24時間加熱し次いで冷却し分析した。分析結果として7.75%のC₆α-オレフィンの存在をみとめた、これは未反応オレフィン37.5gに相当した。

すべての溶剤を減圧下に除去したところ約350gの白色ワックス状物を得た。

参考例 4

攪拌器、温度計、空素ガス入口および還流コントローラーを備えた1立容の4頸フラスコ中に空素ガスを吹き込んだ後、次の成を仕込んだ。

ポリビニル-5-メチル-2-ビロリドン(K-45)
= 125g (1.0モル)
ヘキサノール(異性体ヘキサノール混

10

ル(異性体ヘキサノール混合物) = 200g
α-オクタデセン = 252g (1.0モル)
ジ-1-ブチルバーオキサイド
= 15g (0.1モル)

溶液を30時間120~140°Cに保ち、次いで冷却し、分析した。生成溶液を分析したところわずか4.56%のα-オクタデセンしか含有していないかった、これは27%に相当し、仕込んだα-オレフィンの89.4%が消費されたことを意味した。溶剤を減圧下に除去したところ、約348gのワックス状材料がえられた。

参考例 5

N-ビニルビペリドンおよびビニルアセテートの共重合体(重量比で70/30)100gを200gのヘキサノールに溶かし、次いで28.0g (1.0モル)のジ-エイコセント14.6g (0.1モル)のジ-1-ブチルバーオキサイドを加えた。混合物を120~130°Cに加熱し、24時間その温度に保つた。冷却後分析したところ3.73%のジ-エイコセントの存在をみとめた。これは仕込みオレフィンを基準としてみて92%のアルキル化が行われたことを意味した。生成物は比較的硬いワックス状の物質であった。

参考例 6

N-ビニル-2-カプロラクタムおよびエチルアクリレートの共重合体(重量比80/20)100gを200gのn-アミルアルコールに溶かし、252g (1.5モル)のα-ドデセンおよび22.2g (0.15モル)のジ-1-ブチルバーオキサイドを添加した後、溶液を10時間120~140°Cに保つた。反応混合物を次いで冷却し分析した。生成物は4.2%の未反応α-ドデセンを含有していた。これは用いたドデセンを基準としてみて90.5%のアルキル化が行われたことを意味した。生成物は軟質ワックス状物であった。

参考例 7

攪拌器、温度計、空素ガス入口および還流コントローラーを備えた1立容の4頸フラスコ中に空素ガスを吹き込んだ。

ポリビニル-2-ビロリドン
(K-60) = 111g (1.0モル)
α-オクタデセン = 224.42g (2.0モル)
n-ブタノール = 200g
ジ-1-ブチルバーオキサイド
65

(6)

特公 昭46-19637

21

12

= 29.2 g (0.2モル)

= 62.5 g (0.5モル)

フランコに窒素ガスを吹き込み加熱した。内容物を還流下に30時間維持し、次いで冷却し分析した。分析の結果、溶液中にはわずか4.97%の α -オクテンしかみとめられなかつた。これは28gの未反応オレフィンに相当した。

メチルイソブチルカルボノール

= 15.0 g

すべての溶剤を調圧下に除去する間に溶剤を45.0gの精製植物性油(薬品用)で置換した。かくして非常に透明な油状溶液75.1gを得た。

 α -エイコセン = 18.2 g (0.65モル)

参考例 8

ジ- α -ブチルバーオキサイド

= 1.5 g (0.1モル)

α -エイコセン1モルの代わりにC₁₅~C₂₀炭素原子数範囲の γ -オレフィンの混合物(市販品)1モルを用いた以外は参考例1の操作を繰り返しワックス状物を得た。

フランコに窒素ガスを吹き込み、加熱し、30

参考例 9

時間120~140℃に維持した。次いで内容物を冷却し分析したところ痕跡量のN-ビニルサク

シニミドと溶液を基準として3.66%(未反応物15.0gに相当)の α -エイコセンの存在が認められた。次いで24.45gの100Sec.、溶剤を加え、溶剤を調圧下に除去した。かくしてえた5.0%濃度溶液48.5g(理論量は43.9gの

15は透明であつた。

16 上述のようにして調製した複素環式N-ビニル

搅拌器、温度計、窒素ガス入口および還流コンデンサーを備えた1立容の4頭フランコ中に次の材料を仕込んだ。

単量体のアルキル化重合体は、植物性油、魚物性油、脂肪酸、脂肪酸エステル、ワックス、ポリオキシアルキレングライコール、前述のアルキル化

N-ビニル-2-ブロリドン

= 35.5 g (0.5モル)

20 法に用いたと同様の沸点を有するものを含む炭素原子数6以上の高級アルコールの如き化粧料の調製に当たり常用されるすべての油性材料に可溶である。これらはまたエタノールおよびプロパンオールの如き低級アルコールにも部分的に可溶である。

N-ビニル-3-モルフォリノン

= 63.5 g (0.5モル)

25 参考例1の生成物の熱エタノールおよび熱ヘ

メチルイソブチルカルボノール

= 20.0 g

ブタノール溶液を室温に冷却したところ、エタノールは約0.1%のアルキル化重合体を含有していたが、プロパンオールは約0.3%のアルキル化重合体を含有していた。かかるアルコールに対するこ

 α -オクタデセン = 31.5 g (1.25モル)

t-ブチルハイドロバーオキ

サイド = 1.1 g (0.12モル)

30 のような部分的溶解性は、非油性材料に対しこの添加剤を配合するためのすぐれた手段を提供するものである。

フランコに窒素ガスを吹き込み加熱した。内容物を12時間130~140℃に保ち、次いで

25 本発明によるアルキル化重合体は在來の化粧料

1.0 gのバーオキサイドを追加し、更に12時

35 製造工程の任意の段階で添加しうる。もし化粧料

間加熱を続けた(α -オキサイドの総量2.2g、

はかかる基材に溶かす。このためにはゆるやかな

0.24モル)。生成物を分析したところN-ビニ

35 加熱と搅拌を、溶液がえられるまで続ける。例え

ル-2-ブロリドンまたはN-ビニル-3-モル

40 ば、かかる油性材料が魚油、ミリスチル・アル

フォリノンの如き液體であるときは、アルキル化重合体はゆつくりした加熱および搅拌を行いかがらま

たは行わずに、室温でその中に溶かす。もしかか

45 る油性成分が圓形ワセリン、パラフィンワックス、

天然および合成ワックス、脂肪酸、脂肪酸エステ

ル、ラメリンの如き圓形のときは、これを先ず加

熱して液状にし、アルキル化重合体を搅拌下にそ

参考例 10

搅拌器、温度計、窒素ガス入口および還流コン

デンサーを備えた1立容の4頭フランコ中に次の

材料を仕込んだ。

N-ビニルサクシンイミド

(7)

特公昭46-19637

13

14

の中に溶解する。加熱の温度は油性材料の種類、性質に応じて 50 乃至 100 ℃ の範囲で変化しうる。トリエタノールアミン、ボラックス、水酸化ナトリウムまたはカリウムの水溶液の如き水性液または他の水溶性物質の水性液の如き水性相がかかる化粧料に含まれる場合には、よく搅拌しながら油状物と水性相とを相互に少しづくりと添加する。所望の結果(化粧料自体の肌理をなめらかにし、化粧料に軟化および平滑化効果を与える)をうるために用いるアルキル化重合体の量は最終化粧料の施用量を基準として約 0.1 乃至 5.0 重量%とする。アルキル化重合体は、マールドクリーム、クレンジングクリーム、肌軟化クリーム、仕上げクリーム、皮膚軟化用ローション、ハンドクリーナー、油脂クリーム、オーバーナイトクリーム、吸収性基材クリーム、ハンドクリームおよびローション、足クリーム、ベビイクリーム、ベビイスキンオイル、スペシャルクリーム、例えば、アストリゼントクリーム、ブリーチングクリーム、アクネクリーム、保護クリーム(工業用クリーム)、パニッキングクリーム、ファウンデーションクリーム、ひげそりクリーム、ひげそり用脱毛剤、ひげそり後ローションおよびスプレイ、薬用クリーム、防腐および防汗剤、例えば防腐クリームおよびローション、ひよけ止め、ペーストまたはローション状ルージュ、クリーム状ルージュ、マツサージオイル、顔マスク、脱毛剤、即ち毛髪除去剤(脱毛ワックス剤)および除毛クリーム、ペーストまたはローション状顔面メークアップ、フェースパウダー、アイメークアップ*

* プ、即ちアイシャドウおよびアイブロウクリーム、爪クリームおよびクリーナー、毛髪漂白および染め剤、皮膚軟化剤、毛髪調整剤、ウエーブセット液、毛髪ドレッシング剤、毛髪ブリリアンチン、ヘアオイル、ヘアスプレー、クリームおよびシャンプー、爪みがき剤除虫液、工紅、香水スティック、鏡用石鹼、合成固形石鹼、殺菌用石鹼(グリーン石鹼チシキ剤)、防腐剤、保護用ハンドクリーム、無水ハンドクリーナー、歯みがき、ペットシャンプーおよび浴上がりタルクなどの製造工場の任意の段階で添加することができる。

本発明で用いるアルキル化重合体は顔料分散剤としても有効であり、色保持材としても作用する。毛髪用調整剤では、アルキル化重合体が存在すると、軟らかさ、潤水性および毛髪の取り扱いが改良される。毛髪用化粧料では、アルキル化重合体はクリーム、あわまたゲル剤に加えることができ、生じる調剤を簡素。アルゴンまたは普通の液化フルオローカロロ-炭化水素で加圧する。

以下に前述した各参考例に準じて製造した本発明によるアルキルポリビニルビロリドン(PVP)の幾つかの生成物の性質を表 1 に示す。なお表 1 中では各生成物を A, B, C および D で示す。A は C₁₂ - オレフィン 8.0% とポリビニルビロリドン(以下 PVP と略記する)2.0% の重合体、B は C₁₂ - オレフィン 8.0% と PVP 2.0% の重合体、C は C₁₂ - オレフィン 5.0% と PVP 5.0% の重合体、D は C₁₂ - オレフィン 2.0% と PVP 8.0% の重合体である。

表 1

生成物のデータ

	A	B	C	D
25℃での物的性状	ワックス状固体质	淡黄色粘稠液体	灰白色固体	白色粒状固体
活動度	100 %	100 %	100 %	100 %
相対粘度(1)	1.007 (2)	1.009 (2)	1.008 (2)	1.009 (2)
密度 (4)	0.95	0.90	0.98	1.03
平均分子量	8600 (5)	7300 (5)	9500 (5)	20000 (6)
軟化点 (7)	30 ℃	-	30 ℃	120 ℃
触点 (7)	32 ~ 36 ℃	-	83 ~ 90 ℃	146 ~ 152 ℃

(8)

特公 昭46-19637

15

- (1) 0.1g / 100cc 溶媒
 (2) 溶媒としてトルエンを使用
 (3) 溶媒としてエタノールを使用
 (4) 25°C で η/cc
 (5) 25°C でトルエン中の高濃度オスマモータ η 値を示す。
 一で測定した平均分子量

表 2

各種溶媒中の表 1 に示した各生成物の溶解性

溶媒 (1)	A	B	C	D
水	I	I	I	D
エタノール	I	PS, C(3)	S	S
トルエン	S	S	S	I
鉱物油	S	S	I	PS, C(3)
メチルエチルケトン	S H	S H	S	S
バーチクロエチレン	S	S	S	S H

- (1) 溶解性は上掲の各溶媒中 1.0% の場合について表中 C = 溶る、D = 分散性、DC = 部分分散性、
 て判定した。
 I = 不溶性、S = 可溶性、PS = 一部溶性
 (2) 分散性で安定な墨つた溶液。
 (3) 重合体の量を減少せしめるかつ / または溶媒 下表 3 に他の各種の重合体と上記一連の試料の
 粘度を上昇せしめると部分的に可溶性。 * 相溶性を示す。

表 3

他の重合体との相溶性

表 1 の生成物の % を変えたときのフィルム特性

重合体	5	25	50	75
ポリスチレン (トルエンより)	C	O	O	O
	B	O	O	I n c
	D	C	C	P O
PVC/VAC (トルエン / DMP より)	C	I n c	I n c	O
	B	O	O	O
	D	P O	P O	O
ポリエチレン (80°C のトルエンより)	O	I n c	P O	O
	B	I n c	P O	C
	D	I n c	I n c	-
ポリビニルアセテート (トルエンより)	C	P O	P O	P O
	B	I n c	I n c	I n c
	D	O	O	C

(9)

特公 昭46-19637

17

18

C = 相溶性あり、PC = 1部相溶性あり、Inc = 相溶性なし。

上記のアルキル化ポリビニルピロリドンの毒性 * この貼布は志願者の皮ふの全て同じ位置において行つた。

(I) 作つたまきのAの皮ふ科的試験

シェラントスキの方法(プローシーデイングス・オブ・ザ・トイレット・グッズ・アソシエーション、No.19、1953年5月号)によつて50人の志願者について貼付試験を行つた。

貼布上に試験材料0.5gを置き、この布を志願者の腕および背中に貼布し、24時間そのままにした。24時間後に貼付布を取り除き、もし、反応が見られたらそれを拾付し、記録した。志願者は24時間休ませ、次いで第2の貼付布を適用した。

この方法を15回繰り返した。

* 15

50人とも15回の適用で何の反応も示さなかつた。

(II) 水中の2.0%W/V懸濁液としたOの経口急性毒性

この研究にはそれぞれ5匹からなる五つの群のねずみを使用し、正常度を保証するため一週間観察した。次いで24時間断食させ、次いで注射器でOを食道に投与した。投与後2週間観察し、死亡率を記録した。結果を下表にする。Oは1.0%材料として0.8g/kg~1.2.8g/kgの割合で投与した。

投与量 g/kg	投与した ねずみの 数	死亡 率14 日後													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0.8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
1.6	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
3.2	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
6.4	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
12.8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

のことからOのLD₅₀は1.2.8g/kgより大であることが判つた。

(III) 作つたまきのB, A, O, Dの一時皮ふ刺激

これらの試験の各々は、フェデラル・レジスター第26巻第155号、第7336頁、1961年8月12日に見られるファイナル・オーダー、エンフォースメント・レギュレーションズの、セクション191, 11に記載されている方法(以下に略述する)によつて6匹の白兎について行つた。

6匹の兔の各々の毛をそりとつた皮ふのきずのない部分に、試験材料0.5ccを1×1インチの大さきの布の下に置き、各兔の全体幹不透過性材料で巻き、24時間後および48時間後(※)

試験布を取り除き、皮ふ反応を評価した。試験した上記各A, B, C, Dは識別しうる皮ふについての効果は見られなかつた。

のことから上記化合物はフェデラル・ハザードス・サブスタンゼス・ラベリング・アクトによつて定義された一時皮ふ刺激はないことが判る。

(IV) 作つたまきのBの経口急性毒性

前記IIの場合と同様にして試験した。35 1.00% 材料として4cc/kg~6.4cc/kgで投与した。

各ねずみは投与後2週間観察し、死亡率を記録した。

投与量 cc/kg	投与した ねずみの 数	死亡 率14 日後													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
4	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
8	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

(10)

特公 昭46-19637

19

20

投与量 cc/kg	投与した ねずみの 数	死亡 率14 日後													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
16	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
32	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
64	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

このことからBのLD₅₀は 6.4 cc/kgより ★ 100%材料として 7.53 g/kg~19.20 g
大であることが判つた。
/kgで投与した。

(IV) 水中の 3.0%W/V 慢溶液としたBの経口急性
性毒性 ★ 各ねずみは投与後 2週間観察し、死亡率を記
録した。

前記(II)のCの場合と同様に試験した。 ★

投与量 cc/kg	投与した ねずみの 数	死亡 率14 日後													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
7.53	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
9.60	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
12.00	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/5
15.00	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4/5
19.20	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5/5

このことから LD₅₀ および 19/20 倍額限 ☆ 前記(II)のDの場合と同様に試験した。100
限界は 13.6 (11.9~15.6) g/kg である ★ % 材料として 6.72 g/kg~10.65 g/kg で
ことが判つた。 25 投与した。各ねずみは投与後 2週間観察し、死
亡率を記録した。

(V) 水中の 3.0%W/V 慢溶液としたDの経口急性
性毒性 ☆

投与量 g/kg	投与した ねずみの 数	死亡 率14 日後													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
6.72	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
7.50	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
8.46	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1/5
9.60	5	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4/5
10.65	5	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5/5

上記の結果から、Dをねずみで試験したとき、 性毒性

経口急性毒性 LD₅₀ 上び 19/20 倍額限
界は 8.4 (8.4~9.5) g/kg であることが判
つた。

(VI) 水中の 6.7%W/V 慢溶液としたAの経口急

前記(IV)のCの場合と同様に試験した。

100%材料として 1.068 g/kg~17.088
g/kg で投与した。各ねずみは投与後 2週間観
察し、死亡率を記録した。

21

22

投与量 g/kg	投与した ねずみの 数														死亡 率14 月後
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1.068	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
2.136	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
4.272	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
8.544	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5
17.088	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0/5

上記の結果から A をねずみで試験したとき、経口急性毒性 LD₅₀ は 17.0 8.8 g/kg より大であることが判つた。

以下化粧料の実施例につき本発明を説明するが、何れの場合もアルキル化重合体を存在させたものは、肌理がなめらかであり皮膚およびその付属器管（毛髪および爪）に対する付与が容易であつた。肌および頭皮に付与すると、それを石鹼および水で洗つた後でも皮膚は軟らかく弾性を保つた。毛髪に付与したときは、この化粧料は薄膜状に毛の上に付着し、毛髪が軟らかく、なめらかに光沢をもち、いきいきした状態になつた。この軟化および平滑効果は石鹼および水で洗つても残存した。爪に行与したときは、爪はスムースになり隣接する皮膚は軟らかくなり弾性を持つに到つた。

実施例 1 (コールドクリーム)

5.2 g の液体ワセリン、1.4 g のビーワックスおよび 5 g の参考例 1 のアルキル化重合体 2.5 g のビーカー中にスチーム浴上で 8.7 ℃ に加熱し、ビーワックスが完全に溶けるまで約 5 分間小型のプロペラ型不鏽鋼攪拌器で攪拌した。

1.0 g のビーカー内で沸点にまで加熱することにより 1 g のボラツクス（ナトリウムチトラボレート）を 3.8 ml の水に溶かした。このボラツクス溶液を急速に攪拌されつつある白色植物油・ビーワックス・添加剤・溶被に少量ずつ徐々に加えた。この熱溶液を 4.9 ℃ に冷却し、1 オンスの瓶 3 本に注入し次いで室温にまで冷卻した。

実施例 2 (ひげそりクリーム)

1.0 g の白色ワセリン、1.0 g のグリセリンモノステアレートおよび 3.5 g の参考例 1 のアルキル化重合体を攪拌しながら、6.6 ℃ で 10 分間スチーム浴上で混合し完全な溶液を生ぜしめた。不鏽鋼製のプロペラ型攪拌器で非常にじん選に攪拌しながら、5.0 ml の沸騰蒸溜水を少量ずつ加えた。45 ℃ 2 g のホウ酸を 1.2 g のグリセリンに溶かした。

クリームが室温に冷却するまで攪拌を続けた。えられたひげそり用クリームを適当なガラス瓶に移した。

実施例 3 (液状ハンドローション)

5 g のホウ酸を、1.00 ml のビーカー中に、電気加熱された攪拌器で 1.05 ℃ に加熱攪拌しながら、3.0 g のグリセリンに溶かした。3.0 g のラノリンと 1.05 g の参考例 1 のアルキル化重合体を小型の不鏽鋼攪拌器で攪拌しながら、スチーブル浴上で、6.0 ℃ に加熱して 25.0 g のビーカー中の白色ワセリン 4.0 g に溶かした。6.0 ℃ で 10 分間攪拌し、ラノリンと添加剤が完全に溶けた後、ほう酸のグリセリン溶液を、ラノリン、添加剤およびセリンよりなる溶液中に強く攪拌しながら少量ずつ徐々に加えた。

実施例 4 (パニッシング・クリーム)

3.6 g のステアリン酸を、不鏽鋼製攪拌器で連続的に攪拌しながらスチーブル浴上で 9.0 ℃ に加熱して溶融させた。参考例 1 でえたアルキル化重合体 6 g をこの溶融ステアリン酸に溶かした。1.3 g のグリセリンと 0.5 g の炭酸カリを 5.0 g の沸騰水に溶かした。この沸騰水溶液を、非常に高速度で攪拌されつつあるステアリン酸および添加剤の溶融物中に徐々に加えた。混和物が室温に冷却されるまで急速攪拌を続けた。

実施例 5 (クレンジングクリーム)

1.0 g のワセリン、27.5 g の白色植物油、12.5 g のパラフィンワックスおよび参考例 1 のアルキル化重合体 5 g を攪拌下、スチーブル浴上で 7.2 ℃ に加熱しつつ 1.0 ml のビーカー内で相互に溶融させた。溶融した溶液をガラス瓶に注入し、放冷した。

実施例 6 (ハンドローション)

3.0 ml のビーカー中に攪拌下 1.05 ℃ に加熱しながら、2 g のホウ酸を 1.2 g のグリセリンに溶かした。

(12)

特公昭46-19637

23

24

1.6 g のワセリン、1.2 g のラノリンおよび
4.2 g の参考例1のアルキル化重合体を 100 ml
ピーカー中に懸濁しながら 70 °C に加熱して溶解し
した。前述のほう酸-グリセリン溶液を、不鏽鋼
攪拌器で連続的に攪拌しながらワセリン-ラノリン
シ-添加剤-溶液中に徐々に加えた。この熱(80
°C) 溶融物を滴に注入し室温にまで放冷した。

実施例 7 (柔軟用クリーム)

このクリームは次の諸成分(重量%)で作つた。

3 g のビーワックス

2 g のセナルアルコール

2 g のココアバター

1.0 g のラノリン(無水)

5.0 g のオリーブ油

1 g のレシチン

7 g の参考例2のアルキル化重合体

即ち上記の材料を 67 ℃ に加熱混合した。生じる溶液を室温に放冷しこれに 1 g のローズ香料を
加えた。搅拌下に蒸溜水を加え、最終的に 100
g のクリームを作つた。

実施例 8 (口紅)

ビーワックス 1.0 重量%

カルナバ蠟 3 "

セレシン 1.0 "

鉱物性油 1.0 "

ワセリン 4.0 "

参考例3のアルキル化重合体 5 "

レーキ(ジプロモフルオレツケン) 1.3 "

上記成分中油分を加熱し溶液となし、これに着色料を加え、混合物を固定化温度より上の温度に
冷却し、口紅型の中に注入した。

実施例 9 (防汗スティック)

明礬 5 重量%

ビーワックス 2.0 "

ラノリン 6 "

ヒドロキシキノリン

サルフェート 3.0 "

鉱物性油 1.0 "

二酸化チタン 2 "

タルク 1.5 "

亜鉛エノールスルホネート 5 "

参考例4のアルキル化物 5 "

上記のうち油成分を加熱して液状にし、明礬、
ヒドロキシキノリンサルフェート、二酸化チタ

ン、タルクおよび亜鉛エノールスルホネートを
攪拌下に加えた。生ずる混合物を固定化温度より上
の温度まで放冷し、スティック型に注入し、スティック
を保持具にとりつけた。

実施例 10 (合成圓形石鹼)

3.0 重量% のステアリン酸および 1.0 重量% の
参考例1のアルキル化重合体を溶融し、8% の水
で乳化させた。この乳液に搅拌しながら、3.0 重量

% のカリスチニ酸ナトリウムイソティオネート、

10.5 重量% のエトキシル化ノニルエノール(エチ
レンオキサイド 8.0 重量% 含有)および 2.0 重量
% のナトリウムタロウエートを加えた。生じた混
合物を冷却し注入成形法により石鹼棒に成形した。

実施例 11 (トータル・サンスクリーン・ロー

15 シヨン)

鉱物性油 4.0 重量%

ビーワックス 6.0 "

参考例9のアルキル化

重合体の油溶液 1.35 "

20 水 3.3.5 "

2.2'-4.4' -テトラヒ

ドロキシベンゾフエノン 0.5 "

水酸化ナトリウム 0.5 "

上記成分のうち油性のものとアルキル化重合体
25 を 70 °C に加熱し、遮光剤および水酸化ナトリウ
ムを含有する水性相も同じ温度に加熱した。油性
層を搅拌下に水性相にゆっくりと加えた。かくし
てクリーム状乳剤を得た。

実施例 12 (ヘア・シャンプー)

ステアリン酸 8.5 重量%

カリスチニ酸 2 "

オレイン酸 2.5 "

参考例8のアルキル化 1.8 "

重合体 1.8 "

35 プロビレンジライコール 2.0 "

トリエタノールアミン 5 "

ナトリウムラクリルサル 4.8.5 "

フェート 4.8.5 "

水 1.6.8 "

40 上記被厚物の 9.0 % はプロペラント(噴射剤)

13.4 / 1.2 の 6.0 / 4.0 混合物で 1.0 % に稀釋

加圧しうる。所望とあれば約 0.2 乃至 0.5 重量%

のポリビニルビロリドンをこのシャンプーに配合

し、シャンプーとしての作用の外、カール保持を

45 可能ならしめる毛髪手入れ剤としての作用をも有

(13)

特公 昭46-19637

25

する如くなしる。

実施例 13(爪みがき除去剤)

この除去剤は次の組成のものとした。

ブチロラクトン	3.0 重量%
エチレングライコール	
モノメチルエーテル	5.0 "
エチレングライコール	
モノブチルエーテル	1.0 "
ジエチルグライコール	5 "
参考例5のアルキル化 重合体	10

上記混合物を弱性ソーダでpH約8.0~8.5に調整し安定化した。所望とあればこれに香料を添加する。

実施例 14(表皮軟化剤)

ステアリルアルコール	2.20 重量%
セナルアルコール	2.20 "
参考例6のアルキル化 重合体	5.00 "
トリエタノールアミン	2.0 "
プロピレングライコール	4.0 "

上掲の最初の三成分を透明溶液がえられるまでゆっくりと加熱した。この溶液に最後の二成分を加え室温に冷却した。

実施例 15(バス・タルク)

参考例1のアルキル化重合体1.8を熱エタノール250gに溶かした。エタノール溶液を熱くしながら、攪拌下に、50gのタルク粉を加えた。タルクの添加後、スラリーを直後に冷却し、攪拌しながら香料数滴を加え、スラリーを通過し、乾燥し、生じる小塊物をハンマー・ミル中で細かく破碎した。乾燥微細粉を普通のタルク粉用あるいは通し、容器に入れた。なお、攪拌しながら減圧蒸溜することによりアルコールを除去してもよい。

実施例 16(ひげそり後ローション)

参考例1のアルキル化 重合体	0.1 重量%
エタノール	9.9.4 "
ライラック香料	0.5 "
エタノールを沸点近くまで加熱し、アルキル化 重合体を溶解するまで徐々に加えた。均一の疊つた溶液を攪拌しながら放冷し、室温に達したときに香料を加えた。生じた糊厚物の6.0 重量%を在来法により3.0 重量%のプロペラント1.2および 1.0 重量%のプロペラント1.1からなる混合物	40

26

4.0 重量部と共にエゾール容器に仕込んだ。アルキル化重合体はこのプロペラント混合物によく溶けたため、えられたエアロゾル剤は透明であつた。

実施例 17(ヘア・スプレイ)

エタノールSDA-40	2.00 重量%
無水物	2.00 重量%
参考例1のアルキル化 重合体	0.2 "
ミリスチルアルコール	0.2 "

混合物をエタノールの沸点まで加熱し、攪拌しながら5gのポリビニルビロリドンK-3.0を加え、この液の3.0 重量%をプロペラント1.2を4.5 重量%，プロペラント1.1を6.5 重量%含む混合物7.0 重量%と共に加圧し容器に仕込んだ。このスプレイではアルキル化重合体はまたポリビニルビロリドン(またはそれとビニルアセテートとの共重合体)の可塑剤として、また撥水剤としても作用した。これはまた毛髪に対し軟らかさとすべり性を与えた。また、スプレイ組成物中の重合体濃度を約5 重量%以上にすると粘りけが減少した。

実施例 18(非油性ヘア・クリーム、ゲル状物)

0.5gのポリアクリル酸を室温で9.0gの水に25 適かした。濃水酸化アンモニウムを7.0に調整した。ポリビニルビロリドンK-3.0の4.5%水溶液5.2gを均一なゲルがえられるまでおだやかに攪拌しながら加えた。

分子量550のポリエチレングライコール3.8, 50 gを溶解し、溶液がえられるまでおだやかに加熱しながら参考例1のアルキル化重合体0.5gを加えた。生じた液にグラニウム香料1滴を加え前述のゲルと均一物がえられるまで混和した。

実施例 19(排水性ハンド・クリーナー、ゲル
状物)

ペイオール5.0 鞣物性油	5.0.0 重量%
参考例10のアルキル化 重合体の溶液	8.0 "
エチレンカキサイド3モル でエトキシル化されたノニ ルフエノール	1.2.0 "
この混合物を透明溶液がえられるまでおだやかに加熱した。生じる油状物に水酸化カリ0.25 重量%を含有する水3.0 重量%をゲルが生じるまで45 攪拌しながら加えた。	

(14)

特公 昭46-19637

27

このクリーナーは強く付着しているか、油、グリース、その他のしみを除去するのに有用であった。

実施例 20 (はみがき)

炭酸カルシウム	51.3 重量%
参考例1のアルキル化重合体	0.5 "
ナトリウムラウリルスルホアセテート	2.1 "
グリセリン	28.7 "
水	17.4 "
ガムおよび香料	適量

炭酸カルシウムを水およびグリセリンを混合し均一な懸濁液をえた。これに普通のゴムおよびペーミント香料を加えベーストにした。アルキル化重合体をナトリウムラウリルスルホアセテートと混合し、これを前記ベーストに入れ、よく混和した。

実施例 21

参考例7のアルキル化重合体の油溶液の代わりに参考例11のアルキル化重合体の油溶液を同量用いた外は実施例8と全く同様の操作を繰り返した。

実施例1乃至22から明らかかなように複数環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体(ホモポリマーおよび共重合体)は化粧料(化粧品および石鹼)につき普通に用いられている多岐にわたる材料によく溶けるのみならずそれと両立性を有し、かくして新規にして有用な組成物がえられる。

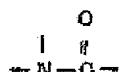
これらアルキル化重合体は軟化および平滑化効果を有するため、膏薬、軟膏および栓薬についても用いうる。かかる薬剤は通常の防腐剤、抗菌および他の治療剤を含有しうる。

このアルキル化重合体は膏薬、軟膏、ローション、防腐剤、抗菌剤その他の外用薬に対しすぐれた軟化効果を与える。アンモニウム化水銀軟膏に5%のアルキル化重合体を含有せしめると、水銀化合物の刺激が弱められる。アルキル化重合体は肌からクリースや泡を除去するための非刺激性洗剤乳液の調製に当たり有用である。またこの重合体を脂の塗布液に配合するとその軟化および平滑化効果は一層高められる。またこの重合体を、カテーテルまたは灌腸器の挿入を助ける潤滑剤たる油性材料に配合すると有用である。またヤギどや日焼け治療用の膏薬、軟膏に配合しても有用である。このアルキル化重合体は水に不溶性であるか

28

ら、皮膚を石鹼および水で数回洗つてもその軟化および平滑化効果は依然残存する。

以上、本明細書では複数環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体の多くのものを化粧料および石鹼に用いたときの有用性について説明したが、本発明では広く、環中に



- 10 酸を有する他の複数環式N-ビニル単量体のアルキル化重合体(ホモポリマーおよび共重合体)を本発明でいう顕加剤として用いることを含むものである。かかる单量体にはラクタムのアルキル置換誘導体のN-ビニル单量体、例えば、4・4-
- 15 ジメチル-2-ビロリドン、3・3-ジメチル-2-ビロリドン、3-エチル-2-ビロリドン、3・5-ジメチル-2-ビロリドン、3-エチル-2-ビロリドン、4-アクリル-2-ビロリドン、5-エチル-2-ビロリドン、3-メチル-2-ビロリドン、4-メチル-2-ビロリドン、5-5-トリメチル-2-ビロリドン、5・5-ジエチル-2-ビペリドン、3・6-ジメチル-2-ビペリドン、4-エチル-2-ビペリドン、6-エチル-3-メチル-2-ビペリドン、
- 20 2-メチル-2-ビペリドン、4-メチル-2-カプロラクタム、4・6-ジメチル-2-カプロラクタム、4・7-ジメチル-2-カプロラクタム、7・7-ジエチル-2-カプロラクタム、3-エチル-2-カプロラクタム、6-エチル-2-カプロラクタム、4-エチル-6-メチル-2-カプロラクタム、6-メチル-2-カプロラクタム、6-エチル-4-メチル-2-カプロラクタム、3-メチル-2-カプロラクタム、4-メチル-2-カプロラクタム、5-メチル-2-カプロラクタム、6-メチル-2-カプロラクタム；2-オキサジニジノン、5-エチル-2-オキサジニジノン、5-フエニル-2-オキサジニジノン、4-5-ジメチル-2-オキサジニジノン、5・5-ジメチル-2-オキサジニジノン、2・5-ジフェニル-2-オキサジニジノン、2-フエニル-4-オキソチアゾリドン、2-2'-ジフェニル-4-オキソチアゾリドン、2-
- 35 2'-ジメチル-4-オキソチアゾリドン、2-
- 40 ジニジノン、4-5-ジメチル-2-オキサジニジノン、5-5-ジメチル-2-オキサジニジノン、2-5-ジフェニル-2-オキサジニジノン、2-フエニル-4-オキソチアゾリドン、2-2'-ジフェニル-4-オキソチアゾリドン、2-
- 45 2'-ジメチル-4-オキソチアゾリドン、2-

(15)

特公 昭46-19637

29

-オキサゾリジノン、5-メチル-2-オキサゾリジノン、4-メチル-2-オキサゾリジノン、5-エチル-2-オキサゾリジノン、4・5-ブメチル-2-オキサゾリジノン、2-フェニル-2-オキサゾリジノン、3-ブチル-2-オキサゾリジノン、5-ブロビル-2-オキサゾリジノン、4・5-ジエチル-2-オキサゾリジノン、2-ビペラゾノン、3・3-ジメチル-2-ケトビペラジン、3・5-ジメチル-3-モルフォリンのN-ヒドロキシル酒換单量体、4-チアゾリドン、2-チアゾリドン、2-メチル-4-チアゾリジノン、2-ブエニル-4-チアゾリジノンジオキサイド、3-チアモルフォリノン、2-ビリミドン、2-イミダゾリドン、N-N-エチレンオキソ素、テトラヒドロ-(2H-1-3)-オキサンジ-3-オン等がある。

30

なお本明細書を通じ「皮膚」というのは人体の外部を被覆する皮膚一般全部を意味し、頭皮も含む。毛髮は皮膚から発生して自然に頭部を被つてゐるものであり、また爪は足および手の指の端の上方部から生長するものであるから、これらを「皮膚の付属器管」と呼ぶことにした。

特許請求の範囲

1 親中に 0
1 II
—N—O—

基を含有する複雑環式N-ヒドロキシル单量体のアルキル化重合体で、重合体中の单量体単位の少なくとも25%が炭素原子数少なくとも10個のアルキル基または頭でアルキル化されているものを配合したことを特徴とする皮膚または皮膚の付属器管用の化粧料。

3 48 10.27 発行

表-4

供 試 薬 剤	濃度 ppm	平均 毒 痘 指 數		
		1回散布	2回散布	3回散布
Ⅲ	500	2.35	3.14	5.48
注1) BC-S+II	10+300	1.52	2.66	4.84
注2) キダジン(対照)	480	2.51	3.56	6.00
PMI(対照)	Mgとして20	2.56	3.43	5.57
無 处 理	-	4.57	6.19	7.84

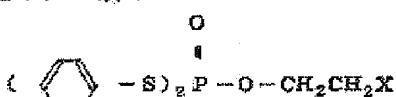
注1) : プラストサイシン S-ベンジルアミノベンゼンスルホン酸塩

注2) : O,O-ジエチル S-ベンジルホスホロテオレート」と補正する。

5 第5頁左段第37行「化合物Ⅳ」を「化合物Ⅰ」と補正する。

6 第5頁右段第21行「化合物IV」を「化合物II」と補正する。

7 「特許請求の範囲」の項を「1 一般式



(式中Xは低級アルコキシ基を示す)

で教わられる化合物を有効成分として含有することを特徴とする農園用殺菌剤。」と補正する。

昭和41年特許願第682号の明細書(特公昭46-19637号、昭46.6.1発行の特許公報2-3206号掲載)は公告段の補正に基いてその公報を下記のとおり訂正する。

—特許第695406号—

31 A 2
26 B 1

記

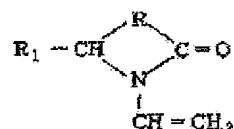
- 1 第1頁左段第30行「柔軟剤」を「化粧料」と補正する。
- 2 第3頁左段第3.4行～3.6行「N-ビニルジクリロリド、N-ビニルグルタールイミド」を削除する。
- 3 第3頁左段第3.6行～3.8行「N-ビニル-5-メチル-3-モルフォリノン、N-ビニル-5-エチル-3-モルフォリノン」を削除する。
- 4 「特許請求の範囲」の項を「1 炭素原子数10～42のα-オレフィン1モルについて有機パーオキサイド触媒0.025～0.30モルの存在下、100～120℃の温度で有機溶媒中で上記α-オレフィン0.5～4モルによう、
 - (a) 少なくとも1種のN-ビニル複素環式単量体、および
 - (b) 上記N-ビニル複素環式単量体と非複素環式重合性モノエチレン系不飽和単量体とを含有する単量体混合物
 からなる群から選択した単量体1モルの電離とアルキル化を同時に行なうか、
- (b)(1) 上記N-ビニル複素環式単量体のホモポリマー、および
- (2) 上記N-ビニル複素環式単量体と上記非複素環式重合性モノエチレン系不飽和単量体の共重合体からなる群から選択した重合体1モルをアルキル化し、

-/-

昭 48 10.27 発行

かくして製造したN-ビニル複素環式单量体単位を含有するアルキル化重合体（この重合体中のN-ビニル複素環式单量体の少なくとも平均25%が炭素原子数10～42のサルキル基で置換されているものとする）を必須成分として化粧料キャリヤー中にキャリヤーの0.1～50重量%の量で含有せしめ、

このとき上記複素環式N-ビニル单量体として、N-ビニルサクシンイミド、N-ビニル-3-モルホリノンおよび一般式



（式中Rは5-, 6-および7-員の複素環を完結せしめたるための2～4個の炭素原子から選択したアルキレン架橋を示し、R₁は水素、メチル基またはエチル基を示す）の单量体からなる群から選択使用した

ことを特徴とする皮膚または皮膚の付属器管用の化粧料。】と補正する。